

IONENAUSTAUSCH UND -ADSORPTION AN ZEMENTHYDRATEN

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Karl Kordina

Prof. Dr.-Ing. Axel Lämmke

September 1992

Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben V 247 des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton.

3471-0245

INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ

AMTLICHE MATERIALPRÜFANSTALT FÜR DAS BAUWESEN

ibmb

TU BRAUNSCHWEIG

IONENAUSTAUSCH UND -ADSORPTION AN ZEMENTHYDRATEN

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Karl Kordina
Prof. Dr.-Ing. Axel Lämmke

September 1992

Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben V 247 des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton.

1. Allgemeines

Beim Deutschen Ausschuß für Stahlbeton wurde durch o. Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Karl Kordina am 11.11.1987 der Forschungsantrag zur Förderung gestellt

"Ionenaustausch und -adsorption an Zementhydraten"

(Kurztitel: "Ionenaustausch an Zement")

Dieser Antrag wurde am 21.03.1988 als Forschungsvorhaben V 247 des DAfStb bewilligt. Für die Beratergruppe wurden folgende Herren bestimmt: Prof. Dr.-Ing. Hilsdorf, Prof. Dr.-Ing. Kupfer, Prof. Pfohl, Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Rehm, Dipl.-Chem. Roß, Prof. Dr.-Ing. Sprung, Dipl.-Ing. Scherer. Das Forschungsvorhaben wurde von der Beratergruppe einstimmig befürwortet. Teilweise wurden von den Beratern Anregungen zur Durchführung des Vorhabens gegeben, die berücksichtigt wurden. Die experimentellen Arbeiten wurden 1991 abgeschlossen. Hiermit wird der Abschlußbericht vorgelegt. Gleichzeitig danken wir für die finanzielle Förderung durch den Deutschen Ausschuß für Stahlbeton.

2. Einleitung

Die Abschätzung der Chloridbindungskapazität von Zementen hat im Hinblick auf Beurteilung der Korrosionsgefahr für die Bewehrung erhebliche Bedeutung. Über die chemische Bindung der Chloride und damit ihre Inaktivierung für Korrosionsvorgänge verfügen wir über gesicherte Erkenntnisse, soweit es sich um Reaktionen mit Aluminaten im Zement handelt. Über das Bindungsverhalten der Chloride an Zementhydraten sind unsere Kenntnisse weniger gesichert. Dabei kommt gerade diesem Aspekt eine besondere Bedeutung zu, da sich Schadensfälle in der Regel bei nachträglicher Einwirkung von Chloriden auf Stahlbeton im Gebrauchszustand ergeben.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, diese Zusammenhänge an chemisch und mineralogisch verschiedenen Zementhydraten mit unterschiedlicher Porenstruktur zu untersuchen. Besonders die Bedeutung der Kationen soll verfolgt werden. Die Abhängigkeit der Chloridbindung von den begleitenden Kationen, sowohl einzeln wie auch in Gemischen, soll untersucht werden. Dabei stehen die praktisch bedeutsamen Ionen des Natriums, Kaliums, Calciums und Magnesiums, die sich als wesentliche Bestandteile der Zemente in der Porenlösung befinden, im Vordergrund. Um den Mechanismus des Kationeneinflusses näher zu beleuchten, soll besonders der Einfluß der Ionenradien betrachtet werden. Daraus sollen mehr als bisher Erkenntnisse über die elektrostatischen und geometrischen Gegebenheiten der Ionenanlagerung an Zementstein gewonnen werden. Dazu werden Erkenntnisse über mögliche adsorptive Bindung in Ergänzung zu den bekannten chemische Bindungsvorgängen erwartet. Abschließend werden im Hinblick auf die vielfach diskutierte Möglichkeit, anorganische Schadstoffe in Zement unschädlich zu binden, orientierende Versuche über die Bindung toxischer Schwermetalle an Zementhydrat, einzeln und in Kombination, vorgestellt.

3. Untersuchungsergebnisse

3.1 Versuchsmaterial

Das Bindungsverhalten der Zemente gegenüber Chloriden wird üblicherweise durch die chemische Reaktion mit den Aluminatphasen des Zementes unter Bildung von Friedelschem Salz beschrieben. Die Beeinflussung dieser Reaktion durch Kationen wird häufig außer acht gelassen. Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, diesen Zusammenhängen nachzugehen.

Die Bildung des Friedelschen Salzes aus Aluminatphasen und Chloriden steht in Konkurrenz mit der Bildung von ettringitähnlichen Phasen aus Aluminaten und Sulfaten. Die Bindungskapazität eines Zementes für Chloride ist damit nicht allein durch den C_3A -Gehalt zu beschreiben. Vielmehr ergibt sie sich aus dem Verhältnis von Aluminaten sowie Sulfaten und Chloriden in der wäßrigen Phase. Ebenso ist zu erwarten, daß die in der wäßrigen Phase vorhandenen Kationen am Bindungsmechanismus beteiligt sind, wobei zu unterscheiden ist zwischen Kationen, die als Gegenionen des einwirkenden Chlorids von außen in das System gelangen und solchen, die im Porenwasser des Zementes vorhanden sind, oder im Verlauf der Reaktion gebildet werden.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge wurden für die Versuche drei unterschiedliche Zemente, ein normaler Portlandzement PZ 35 F, ein sulfatbeständiger Spezialzement PZ 45 F HS und ein Weißzement PZ 45 F weiß gewählt, um durch deutlich unterschiedliche C_3A -Gehalte abgestufte Voraussetzungen für die Chloridbindung zu schaffen. Im Hinblick auf die geplanten Untersuchungen wurden Zemente mit gleichem Chloridgehalt und ähnlichem Natrium- und Kaliumgehalt gewählt. Es war nicht möglich im Hinblick auf die übrigen Anforderungen an die Zemente auch noch einen

gleichen Magnesiumgehalt zu erreichen. Der Magnesiumgehalt der Zemente ist unterschiedlich.

Die Zemente wurden zu Beginn der Versuche analytisch untersucht. Aus der chemischen Zusammensetzung wurde der Mineralbestand der Zemente nach Bogue berechnet. Die chemische Zusammensetzung der Zemente ist in Tabelle 1 des Anhangs angegeben, die entsprechende Klinkerzusammensetzung in Tabelle 2.

Die Zemente wurden für die Versuche so vollständig wie möglich und nötig hydratisiert. Dazu wurden die Zemente mit Wasser im Zwangsmischer zu Zementleim angemacht. Mit den unterschiedlichen Wasserzementwerten W/Z 0,4 und 0,5 wurde bewußt ein Wasserüberschuß gewählt, um möglichst vollständige Hydratation zu erreichen und zugleich eine deutlich unterschiedliche innere Oberfläche und Porenstruktur für die Chloridbindungsversuche zu schaffen.

Der Zementleim wurde in Plastikeimer gefüllt, luftdicht verschlossen und über ein Jahr, exakt 404 Tage, bei Raumtemperatur zur Hydratation belassen.

Nach dieser Lagerungszeit wurde der gebildete Zementstein rasch zu groben Brocken zerschlagen und in einem Umluft-trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Das trockene Probematerial wurde in einem Backenbrecher weiter zerkleinert und eine Körnung 1 - 2 mm für weitere Versuche ausgesiebt. Dieses Probematerial wurde nochmals bei 105 °C getrocknet und in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Für Vorversuche zum direkten Vergleich mit den Eigenschaften der nicht hydratisierten Zemente wurden Teile der Kornfraktionen 1 - 2 mm unter Luftausschluß in einer Kugelmühle auf Zementfeinheit, d.h. Durchgang durch das Sieb 0,09 mm vermahlen.

3.2 Innere Oberfläche und Porenstruktur des Probematerials

Um für die nachfolgenden Untersuchungen über die Chloridbindung das Probematerial weiterhin zu charakterisieren, mußte die Porenstruktur als wesentliche Einflußgröße beschrieben werden.

Dazu diente zunächst eine spezifische Oberflächenermittlung durch Wasserdampfabsorption. Die Versuchskörnungen der verschiedenen Zemente wurden in einem Exsikkator über Wasser bei konstanter Temperatur von 20 °C gelagert. Die Gewichtszunahme der Proben als Maß für die adsorbierend wirksame innere Oberfläche wurde über einen Zeitraum von 8 Wochen verfolgt. Nach 8 Wochen war die Gewichtszunahme annähernd konstant geworden. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Nachdem die Zemente mit ausreichendem Wasserzusatz bzw. Wasserüberschuß über ein Jahr hydratisieren konnten, war die Möglichkeit zur Nachhydratation gering. Die aufgenommenen Wassermengen sind daher im wesentlichen nicht durch chemische Bindung, sondern durch Adsorption gebunden worden. Sie stellen ein direktes Maß für die adsorptiv wirksame Oberfläche des Zementsteins dar.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen trotz gleicher Hydrationsbedingungen deutlich unterschiedliche innere Oberflächen für die verschiedenen Zementarten. Auch der Einfluß unterschiedlicher Wasser/Zementwerte wirkt sich bei den verschiedenen Zementarten unterschiedlich aus.

Der Portlandzement 35 F W/Z 0,4 hat nach 4 Wochen 54,1 M.-% Wasser gebunden. Nach einer Verdoppelung der Versuchsdauer auf 8 Wochen erhöht sich diese Menge nur auf 54,7 %. Der gleiche Zement mit Wasserüberschuß W/Z 0,5 hydratisiert, hat infolge seines wesentlich größeren Kapillargefüges eine erheblich geringere Wasseraufnahme die ebenfalls nach 4 Wochen mit 9,3 M.-% weitgehend

konstant ist und sich nach 8 Wochen nur noch auf 9,4 M.-% erhöht.

Der Portlandzement 45 F HS W/Z 0,4 zeigt sich in seinem Wasseraufnahmeverhalten zunächst ähnlich wie der PZ 35 F und erreicht nach 8 Wochen eine Gewichtszunahme von 47,9 M.-%. Bei diesem Zement sind aber die Wasserbindungsverhältnisse bei der wasserreicheren, grobporigen Version mit W/Z 0,5 wesentlich höher als beim PZ 35 F. Die Wasserbindung der Probe PZ 45 F HS W/Z 0,5 beträgt bei Versuchsende mit 25,8 M.-% ca. 50 % der Wasserbindung der wasserärmer hergestellten Probe mit W/Z 0,4.

Beim Weißzement PZ 45 F wird ebenfalls nach 8 Wochen eine weitgehende Massenkonzanz der Wasseraufnahme erreicht. Im Gegensatz zu den beiden anderen Zementen ist diese jedoch nur annähernd halb so groß. Außerdem macht sich bei diesem Zement insgesamt kaum ein Einfluß des Wasserzementwertes auf die gesamte Wasseraufnahme und damit auf die Porenstruktur bemerkbar.

Offenbar ist die pauschale Bestimmung der Wasseraufnahme kein hinreichend differenziertes Verfahren, um die Porenstruktur, die für die geplanten Untersuchungen erhebliche Bedeutung hat, ausreichend zu beschreiben.

Es wurde daher versucht, die Porositätscharakteristik des Probematerials durch Quecksilberdruckporosimetrie zu beschreiben. Hierzu wurde die spezifische Oberfläche [m^2/g] und die Porenradienverteilung [μm] mit einer Prüfeinrichtung der Firma Carlo Erba Instruments an den Kornfraktionen 1 - 2 mm der verschiedenen Zementsteine bestimmt.

Die Diagramme sind als Abb. 1 bis 6 in der Anlage zum Bericht wiedergegeben. Wenngleich mit diesem Verfahren nicht alle Poren erfaßt werden, in denen mögliche Adsorptions- und Austauschvorgänge ablaufen können, bietet sich hier dennoch grundsätzlich eine wichtige Möglichkeit der Charakterisierung der Porenstrukturen.

Bei der Probe PZ 35 F überwiegt der Anteil großer Poren um $0,1 \mu\text{m}$. Dabei ist das Porenradienverhältnis vom Wasserzementwert weniger abhängig als die spezifische Oberfläche insgesamt. Mit Erhöhung des Wasserzementwertes von W/Z 0,4 auf 0,5 steigt die spezifische Oberfläche von $6 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Verhältnis von großen zu kleinen Poren ändert sich gleichzeitig von 1 : 0,5 auf 1 : 0,8.

Der Zement PZ 45 F HS hat eine enge Porenradienverteilung. Mit dem Übergang des Wasserzementwertes von W/Z 0,4 auf 0,5 werden die Poren insgesamt größer und die spezifische Oberfläche nimmt um ca. ein Drittel von 10 auf $13,4 \text{ m}^2/\text{g}$ zu.

Der Zement PZ 45 F weiß zeigt zwei Porenkollektive unterschiedlicher Größe, deren Verhältnis sich bei dem hohen Wasserzementwert unter gleichzeitige Vergrößerung der Poren verschiebt. Auch hier wächst die spezifische Oberfläche beim Übergang vom W/Z 0,4 zu 0,5 um ca. ein Drittel an.

Die beiden verschiedenen Verfahren zur Charakterisierung der Porenstruktur verdeutlichen zunächst den unterschiedlichen strukturellen Aufbau der Proben. Sie gestatten keine vollständige aber eine weitgehende Beschreibung der inneren Oberfläche und somit eine Deutung von Bindungsvorgängen insoweit Adsorption beteiligt ist.

3.3 Vorversuche

Vorversuche sollten dazu dienen, die besonderen Verhältnisse der Chloridbindung unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen an den ausgewählten Versuchszementen zu beschreiben, um eine Grundlage für die Durchführung der folgenden Versuche zum Studium der Bindungs- und Austauschreaktionen zu gewinnen.

Folgende Zusammenhänge wurden in Vorversuchen näher untersucht:

- Chloridbindungsvermögen von Zement und zugehörigem Hydrat
- CO₂-Einwirkung aus der Luft
- Chloridkonzentration
- Versuchsdauer

3.3.1 Chloridbindung von Zement und Zementhydrat

Zuerst sollte die Bindungskapazität der Zemente und ihrer Hydrate für Chloride untersucht werden. Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu erhalten, mußten die Zementhydrate im Gegensatz zu den späteren Versuchen, die an Körnungen 1 - 2 mm vorgenommen wurden, auf Zementfeinheit gemahlen werden. Es wurden 3 Zemente und 3 Zementhydrate, hergestellt mit einem Wasserzementwert W/Z 0,4 bei einer Hydratationsdauer von 400 Tagen verwendet.

Von den Zementen und gemahlenen hydratisierten Proben wurden jeweils 80 g in Kunststoffgefäßen mit 100 ml 0,1 n Natriumchloridlösung versetzt und verschlossen. Die Reaktionsdauer betrug 1, 2, 3, 4, 7 und 30 Tage. Während dieser Zeit wurden die Probebehälter ständig gedreht. Auf diese Weise wurde eine Verfestigung der Zemente verhindert. Gleichzeitig war ein intensiver Kontakt zwischen Chloridlösung und aufnehmendem Medium gewährleistet. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die flüssige Phase abfiltriert und ihr Chloridgehalt durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung bestimmt. Aus der Differenz des Chloridgehalts nach Versuchsende gegenüber der zugegebenen Chloridmenge war die gebundene Chloridmenge zu errechnen. In Tabelle 4 sind diese Ergebnisse zusammengestellt und in Abb. 7 und 8 graphisch dargestellt.

Die Versuchsergebnisse zeigen im Beobachtungszeitraum bis zu 30 Tagen eine deutliche Bindung der Chloride sowohl an den Zementen wie auch an den Hydraten. Bei den Zementen

zeigt der C_3A -reiche Weißzement bereits im frühen Alter bis zu 7 Tagen eine hohe Bindung die sich bis zu 30 Tagen nur noch wenig steigert und insgesamt dem Grenzwert von 0,4 M.-% Cl sehr nahe kommt.

Der C_3A -freie HS Zement zeigt anfänglich eine sehr viel langsamer einsetzende Bindung, die bis zum Alter von 30 Tagen noch erheblich zunimmt.

Zwar wird in diesem Alter die vom Weißzement insgesamt gebundene Chloridmenge nicht erreicht, jedoch läßt der Kurvenverlauf erwarten, daß ein noch weiterer Anstieg der Chloridbindung bei längeren Reaktionszeiträumen eintreten wird.

Der normale Portlandzement nimmt zwischen diesen Sonderzementen eine Mittelstellung ein.

Bei den Zementhydraten ist ebenfalls eine deutliche Chloridbindung festzustellen, die aber insgesamt während des Versuchszeitraums geringer bleibt als bei den Zementen. Beim normalen Portlandzement und beim Weißzement ist aus dem Kurvenverlauf zu erkennen, daß bei einer Verlängerung der Versuchsdauer eine Angleichung der gebundenen Chloridmenge von Zement und Zementhydrat zu erwarten ist.

Abweichendes Verhalten zeigt der C_3A -freie Spezialzement. Das hydratisierte Material bindet hier im frühen Alter bis zu 7 Tagen höhere Chloridmengen als der nicht hydratisierte Zement, erreicht aber nach 30 Tagen bei weitem nicht die vom entsprechenden Zement gebundenen Chloridmengen. Ebenso läßt der Kurvenverlauf eine Annäherung der gebundenen Chloride nicht durch Extrapolation vorhersagen. Für diese Besonderheiten sind die Verhältnisse des Hydratationsablaufes in frühem Alter bei C_3A -freien Zementen maßgebend. Eine unmittelbare Reaktion der Chloride mit reinen Aluminatphasen ist nicht möglich. Die Reaktion tritt offenbar erst mit den Hydraten des Aluminatferrits

ein und kann deswegen im hydratisierten Zement beschleunigt ablaufen.

3.3.2 Einfluß der Luftkohlensäure

Da das bei der Chloridbindung gebildete Friedelsche Salz nur im alkalischen Bereich beständig ist, wurde bereits bei der Planung des Forschungsvorhabens von der Beratergruppe auf die Bedeutung der Kohlendioxideinwirkung hingewiesen. Obwohl grundsätzlich das Arbeiten unter Luftausschluß vorgesehen war, konnten einige Operationen, wie z.B. das Zerkleinern und Vorbereiten der Proben nur an Luft durchgeführt werden. Entsprechend war zu untersuchen, in welcher Zeitabhängigkeit Luftkohlensäure die Untersuchungsergebnisse beeinflusst. Hierzu wurde Zementhydrat PZ 35 F, W/Z 0,4 gewählt. 10,0000 g wurden mit 100 ml 0,1 n CaCl_2 Lösung versetzt und bei Raumtemperatur in einem offenen und einem verschlossenen Gefäß gerührt. Calciumchlorid wurde gewählt, da bei dieser Verbindung durch die Schwerlöslichkeit des Carbonats eine deutlichere Beeinflussung durch Luftkohlensäure zu erwarten war als bei Natriumchlorid, das ein lösliches Carbonat bildet, das zudem noch durch hydrolytische Spaltung stark alkalisch reagiert und insoweit einen Schutzbereich für das Friedelsche Salz schaffen könnte. Nach 1, 2, 4, 24 und 48 Stunden wurde die vom Zementstein gebundene Chloridmenge bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie zeigen, daß ohne CO_2 -Einwirkung während 48 Stunden eine geringe, aber stetige Zunahme der Chloridbindung erfolgt. Unter Einwirkung der Luftkohlensäure erfolgt während 2 Stunden eine Zunahme der Chloridbindung und ab 4 Stunden eine deutliche Abnahme als Anzeichen für einen Abbau des Friedelschen Salzes. Entsprechend der Versuchsplanung wurde unter CO_2 Ausschluß gearbeitet, eine kurzfristige Lufteinwirkung bis zu 2 Stunden ist aber für die Versuchsergebnisse unschädlich.

3.3.3 Bedeutung der Chloridkonzentration

Für die Hauptversuche war vorgesehen 40 g Zementstein mit 50 ml Chloridlösung entsprechend 250 mg Cl^- 24 Stunden reagieren zu lassen. Als Kationen sollten Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in ihrer Wirkung getrennt und gemeinsam untersucht werden. Um festzustellen, ob eine Erhöhung des Chloridangebotes eine wesentliche Veränderung der Chloridbindung auslöst, wurden Versuche mit Portlandzementhydrat PZ 35 W/Z 0,4 durchgeführt. Entsprechend der Versuchsplanung wurden 40 g Zementstein 1 - 2 mm mit 50 ml Chloridlösung, gegeben als Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumchlorid mit einem Chloridgehalt von 250 und 500 mg verwendet. Die Reaktionsdauer war 24 Stunden unter Bewegung. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Die Untersuchungen zeigen, daß die angebotenen Chloridmengen keinen wesentlichen Einfluß auf die gebundene Chloridmenge haben. Die insgesamt gebundenen Chloridmengen liegen durchschnittlich bei ca. 0,4 M.-%, unabhängig davon, ob in der Lösung 250 oder 500 mg Chlorid enthalten waren. Bei einer Verdoppelung der zugesetzten Chloridmenge zeigen die Alkalichloride des Natriums und Kaliums eine geringe Erhöhung der Chloridbindung wogegen die Erdalkalichloride des Calciums und Magnesiums eine geringe Abnahme des gebundenen Chlorids erkennen lassen. Offenbar sind hier bereits Kationeneinflüsse erkennbar, die nachfolgend noch weitergehend untersucht werden sollen.

3.3.4 Einfluß der Versuchsdauer

Unter 3.3.1 wurden bereits Versuche beschrieben, die den Einfluß der Versuchsdauer auf die Chloridbindung erkennen lassen. Allerdings ging es dabei um einen Vergleich der Bindungseigenschaften der Zemente und der zugehörigen Hydrate, die entsprechend auf Zementfeinheit gemahlen worden waren.

Um den Zeiteinfluß auf die Chloridaufnahme an Zementsteinkörnung zu untersuchen, wurden wiederum den vorgegebenen Versuchsbedingungen entsprechend 40 g Zementsteinkörnung PZ 35 F W/Z 0,4 mit 50 ml Chloridlösung entsprechend 250 mg Cl^- gegeben als Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumchlorid versetzt. Die Reaktionszeiten betrugen 24 Stunden, 48 Stunden und 7 Tage. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Versuche zeigen, daß die überwiegende Chloridmenge während der ersten 24 Stunden vom Zementstein aufgenommen wird. In der folgenden Reaktionszeit tritt zwar noch eine Zunahme der Chloridbindung ein, die jedoch nur Bruchteile der Aufnahme während der ersten 24 Stunden ausmacht. Der Versuchszeitraum von 24 Stunden wurde daher für die folgenden Versuche beibehalten.

3.4 Übersicht Versuchsbeschreibung

3 Portlandzemente PZ 35 F, PZ 45 F HS, PZ 45 F weiß
gleicher Chloridgehalt, ähnlicher K- und Na-Gehalt
unterschiedliche Mg-Gehalte
2 Wasserzementwerte 0,4 und 0,5
Hydratation 400 Tage
Zementsteinkörnung 1 - 2 mm
Porositätsuntersuchungen durch Hg-Druckporosimetrie
und Feuchteabsorption
Zementsteinkörnung + Ionenlösung
24 Stunden bewegt auf Membranfilter abgesaugt
Analysenverfahren:
Chlorid potentiometrisch
Alkalimetalle flammenfotometrisch
Erdalkali- und Schwermetalle mittels Atomabsorption

3.5 Hauptversuche

Nachdem in Vorversuchen die zu erwartenden Reaktionsabläufe näherungsweise erkannt worden waren, konnten die Bedingungen der Hauptversuche festgelegt werden mit dem

schwerpunktmäßigen Ziel, die Chloridbindung an Zementhydrat in Abhängigkeit von der Art des Kations sowie die Bedeutung der Wechselwirkung von Kationen zu untersuchen.

3.5.1 Abhängigkeit der Chloridbindung von der Art des Kations

Um Einflüsse von Kationen auf die Chloridbindung der verschiedenen Zementhydrate zu untersuchen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Jeweils 40 g des vorbereiteten Zementsteins in der Körnung 1 - 2 mm wurden mit 50 ml wäßriger Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid versetzt und in luftdicht verschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur 24 Stunden gerollt. Die Chloridlösungen wurden so eingestellt, daß 50 ml Lösung 250 mg Cl^- enthielten. Damit wurde den Zementhydraten eine identische Chloridkonzentration bei zwangsläufig unterschiedlicher Art und Konzentration des Kations angeboten.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung durch ein Membranfilter abgesaugt. In aliquoten Teilen erfolgte die Chloridbestimmung durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung. In Tabelle 8 sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt. Darin ist die Chloridbindung nach Kationen unterschieden für die einzelnen Zementhydrate angegeben, und zwar als absolut gebundene Menge und ausgedrückt in Prozent, bezogen auf Zementhydrat. Bei der Beurteilung der Prozentangaben ist entsprechend zu berücksichtigen, daß sie auf Zementhydrat bezogen sind und wegen des im Hydrat gegenüber reinem Zement zusätzlich gebundenen Wassers niedriger ausfallen, als bei Bezug auf unhydratisierten Zement.

Betrachtet man die Untersuchungsergebnisse zunächst nur im Hinblick auf die Chloridbindung zeigt sich, daß der normale Portlandzement mit W/Z 0,4 ebenso wie der C_3A -

freie Portlandzement PZ 45 F HS mit W/Z 0,4 wie auch der Weißzement PZ 45 F weiß mit W/Z 0,4 und 0,5 vergleichbare Chloridmengen binden. Diese vom Zementhydrat gebundenen Chloridmengen liegen im Bereich 0,3 bis 0,4 %. Würde man diese Werte auf unhydratisierten Zement beziehen, wären sie etwa 25 % höher. Hierin zeigt sich wiederum eine weitgehende Bestätigung des praktischen Chloridgrenzwertes von 0,4 M.-% bezogen auf Zement.

Während beim Portlandzement PZ 45 F weiß der Wasserzementwert ohne Einfluß auf die gebundene Chloridmenge bleibt, zeigen die beiden anderen Zementhydrate deutliche Abhängigkeit der Chloridbindung vom Wasserzementwert in der Weise, daß eine Erhöhung des Wasserzementwertes eine deutliche Verminderung des gebundenen Chlorids verursacht. Betrachtet man dazu die Abb. 1 bis 6 über die Porenradienverteilung, erkennt man eine deutliche Zunahme der größeren Poren bei den Zementen PZ 35 F und PZ 45 F HS mit steigendem Wasserzementwert. Diese Erscheinung ist beim PZ 45 F weiß weniger deutlich ausgeprägt. Die unterschiedliche Chloridbindung kann aus diesen strukturellen Gegebenheiten begründet werden. Dies spricht gleichzeitig für einen deutlichen Einfluß der adsorptiven Bindung neben der chemischen Bindung.

Betrachtet man weiterhin die Rolle der Kationen, ist festzustellen, daß unter allen Versuchsbedingungen aus Magnesiumchloridlösungen immer die höchsten, aus Kaliumchloridlösungen immer die niedrigsten Chloridmengen gebunden werden. Calcium- und Natriumchloridlösungen ergeben bei normalem PZ 35 F und bei PZ 45 F HS nahezu identische Chloridbindung. Bei PZ 45 F weiß wird aus Calciumchloridlösung dagegen deutlich mehr Chlorid gebunden als aus Natriumchloridlösung. Bei diesen Zementhydratproben entspricht die Chloridbindung aus Calciumchloridlösung annähernd der hohen Bindung aus Magnesiumchloridlösung.

3.5.2 Austauschreaktionen der Kationen bei der Chloridbindung

Um die Beteiligung der Kationen an der Chloridbindung weitergehend zu untersuchen, war sowohl die Konzentration der in Form ihrer Chloride zugegebenen Kationen wie auch die vom Zementstein abgegebene Menge der entsprechenden Kationen zu ermitteln. Dazu wurde der Gehalt der Kationen in den Versuchslösungen nach Abschnitt 3.5.1 bestimmt. Natrium und Kalium wurden flammenfotometrisch ermittelt, Calcium und Magnesium durch Atomabsorption. Zusätzlich wurden die Zementhydrate im Verhältnis 40 g Zementsteinkörnung 1 - 2 mm und 50 ml Wasser dahingehend untersucht, in welchem Umfang allein unter Wassereinwirkung Kationen von Zementstein abgegeben werden. In Tabelle 9 sind die freien Kationenmengen der Lösungen nach unterschiedlichen Zementarten und Chloridlösungen angegeben.

Die Gesamtergebnisse sind in Kombination mit Untersuchungen zur Chloridbindung in den Abbildungen 9 bis 13 graphisch dargestellt. Dabei wird jeweils das Verhältnis gebundener und freier Ionen gezeigt.

3.5.3 Chloridbindung aus Kationengemischen

Bei Einwirkung von Chloriden auf Zementstein liegen immer Kationengemische vor. Die in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Versuche und die gewonnenen Ergebnisse stellen einen selektiven Ausschnitt aus den tatsächlichen Reaktionsbedingungen dar. Um den praktischen Verhältnissen näher zu kommen, wurden die Versuche unter den schon beschriebenen Bedingungen so wiederholt, daß die Chloridmenge jeweils als Kationengemisch aus Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumionen zugegeben wurde. Dabei wurden alle Kombinationsmöglichkeiten dieser Kationen berücksichtigt. Weiterhin sollte festgestellt werden in welchem Maße außer dem Chlorid Kationen vom Zementstein gebunden bzw. in Austauschreaktionen an die Lösung abgegeben werden. Diese

umfangreichen Untersuchungen konnten nur an einer Zementsteinsorte durchgeführt werden. Hierzu diente PZ 35 F W/Z 0,4. Die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 10 weisen jeweils die zugegebenen und die nach 24 stündiger Versuchsdauer in Lösung vorhandenen Ionenkonzentrationen aus. Sie sind den jeweiligen Chloridkombinationen mit unterschiedlichen Kationen zugeordnet. Die angegebenen Kationenkonzentrationen nach Versuchsende sind durch das Zusammenwirken von zugegebener Kationenkonzentration, Kationenbindung am Zementstein und Kationenabgabe aus dem Zementstein bedingt.

Zur Betrachtung der Chloridbindung in Abhängigkeit von der Art des Kationengemisches sind in Tabelle 11 die gebundenen Chloridkonzentrationen gesondert ausgewiesen. Der Einfluß von Kationengemischen ist kompliziert. Es bestätigt sich aber die Beobachtung an Lösungen mit nur einem Kation, wonach Kalium die Chloridbindung senkt und Erdalkaliionen sie erhöhen.

Eine nachträgliche chemische Bindung der Alkali- und Erdalkaliionen im Zementstein ist nicht zu erwarten. Entsprechend müssen die festgestellten Konzentrationsänderungen auf Adsorptionsvorgängen beruhen. Diese werden wesentlich von elektrostatischen und geometrischen Verhältnissen bestimmt. Um diesen Zusammenhängen nachzugehen, wurden Versuche mit einer abgestuften Reihe unterschiedlich großer Ionen mit gleicher Ladung durchgeführt.

3.5.4 Bedeutung des Ionenradius

Der Einfluß der Kationen wird deutlicher, wenn in einer homologen Reihe Kationen mit gleicher Ladung aber unterschiedlichem Radius untersucht werden. Hierzu wurden Versuche mit den Chloriden des Lithiums, Natriums, Kaliums und Caesiums durchgeführt. Unter den üblichen Versuchsbedingungen, 40 g Zementstein, 50 ml Lösung, 24 Stunden Reaktionsdauer, PZ 35 F W/Z 0,4 ergaben sich auffällig un-

terschiedliche Bindungsanteile für Chlorid und Kationen, die in Tabelle 12 dargestellt sind. In Tabelle 12 sind zunächst die Kationenradien eingetragen, und zwar als kristallisierte Radien und als Hydratradien. In den hier untersuchten wäßrigen Systemen treten die Kationen nur in Form ihrer Hydrate auf. Entsprechend sind für die Betrachtung der Zusammenhänge die hydratisierten Ionenradien maßgeblich. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß infolge der sehr unterschiedlichen Atomgewichte der Elemente Lithium bis Caesium ein Vergleich der gebundenen Massen nicht zu sinnvollen Ergebnissen führt. Deswegen ist in Tabelle 12 die Auswertung über die gebundenen Teilchenzahlen, ausgedrückt in Millimol, vorgenommen worden. Es zeigt sich, daß die Kationen mit abnehmendem hydratisiertem Radius in steigender Anzahl gebunden werden. Das weist auf eine adsorptive Bindung hin. An einer gegebenen inneren Oberfläche des Zementhydrates können umso mehr Ionen gebunden werden, je kleiner sie sind. Die Bindung des Chloridions verläuft entgegengesetzt und nimmt vom Lithium zum Caesium ab. Dies weist auf einen deutlichen adsorptiven Anteil auch der Chloridbindung hin. Sofern die Chloridbindung nur chemischer Natur wäre, würde sie durch die Belegung der inneren Oberflächen durch adsorptiv gebundene unterschiedlich große Kationen nicht beeinflussen. Ein Vergleich zwischen den Alkali- und Erdalkalitionen ist in diesem Zusammenhang nicht direkt möglich, da die Erdalkalikationen die doppelte elektrische Ladung der Alkaliionen haben und sich dadurch bei der Adsorption an der inneren Oberfläche des Zementsteins Überlagerungen aus elektrostatischen und geometrischen Verhältnissen ergeben, die den Einfluß des hydratisierten Ionenradius nicht eindeutig erkennen lassen.

3.6 Übersicht Versuchsergebnisse

Je nach Versuchsbedingungen variiert die Chloridbindung in verhältnismäßig engen Grenzen um den bisher schon als Grenzwert betrachteten Wert von 0,4 M.-%.

Die Chloridbindung wird auch vom Kation beeinflusst. Kalium erniedrigt die gebundene Menge, Erdalkalitionen, besonders Magnesium erhöhen sie. Dies ist auch an Kationengemischen erkennbar. Insgesamt ist der Einfluß der üblicherweise im Porenwasser des Zementes vorkommenden oder von außen einwirkenden Kationen, nämlich Na^+ , K^+ , Ca^{++} und Mg^{++} vergleichsweise gering. Eine Grenzwertkorrektur der Chloridbindung für den Einfluß dieser vier Kationen erscheint nicht sinnvoll.

Die Chloridbindung ist weniger von der Gesamtporosität des Zementsteins als von der Porenradienverteilung abhängig.

Es ergeben sich Hinweise, daß die Chloridbindung in stärkerem Umfang als bisher angenommen nicht nur chemisch, sondern auch adsorptiv erfolgt.

C_3A -freier HS-Zement bindet nicht weniger Chlorid als C_3A -haltige bzw. -reiche Zemente.

Die Bindung der Alkalikationen ist abhängig vom hydratisierten Ionenradius und nimmt von Lithium bis Caesium zu. Beim zugehörigen Chloridanion ist die Bindung gegenläufig. Hohe Kationenbindung setzt die Anionenbindung herab.

3.7 Bindung von Schwermetallen

Nach den voraufgegangenen Versuchen zur Kationenbindung sollten - auch zur Vorbereitung und Planung weiterer Arbeiten - orientierende Untersuchungen über die Bindung von Schwermetallkationen an Zementstein durchgeführt werden. Wegen zunehmender Überlegungen, toxische Schwermetalle aus Gefahrstoffen in Zement einzubinden und nach Möglichkeit zu immobilisieren werden vier typische toxische Metalle ausgewählt, und zwar Cadmium, Quecksilber, Blei und Arsen.

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wurden je 25 mg der Metalle in wäßriger Lösung einzeln und in Gemischen mit Zementsteinkörnung 1 - 2 mm PZ 35 F W/Z 0,4 zur Reaktion gebracht. Die aus den unterschiedlichen Lösungen gebundenen Anteile der toxischen Schwermetalle sind in Tabelle 13 angegeben.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen bei den reinen Kationenlösungen für das Blei eine hohe Bindungskapazität. Eine Ursache dafür liegt in der Schwerlöslichkeit des Bleichlorids.

Obwohl der Zementstein nur wenig Chloride enthält, ergibt sich aus dem Mengenverhältnis 40 g Zementstein zu 25 mg Pb^{++} die Möglichkeit das Blei überwiegend zu binden, auch deswegen, weil das schwer lösliche Bleichlorid nur ca. 30 % Chlorid enthält.

Cadmium und Quecksilber werden zu ca. 50 % der eingesetzten Menge gebunden, die Arsenbindung ist sehr begrenzt. Nur 14 % der eingesetzten geringen Arsenmenge werden gebunden.

Bei Kombinationen verschiedener Kationen verändern sich die Bindungskapazitäten im Vergleich zu reinen Lösungen deutlich. Nur bei einem Gemisch von Quecksilber und Arsen tritt eine Verbesserung der Bindung für beide Kationen auf. Bei allen anderen Gemischen bedingt die gegenseitige Beeinflussung der Kationen im Vergleich zu reinen Lösungen eine Verringerung der gebundenen Mengen. Diese Wechselwirkungen bedingen sorgfältige Untersuchungen, wenn daran gedacht wird, toxische, schwermetallhaltige Lösungen durch Behandlung mit Zement oder Zementhydrat aufzuarbeiten, weil die gegenseitige Beeinflussung des Adsorptions- und Lösungsverhältnis nicht nach allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu beschreiben ist.

4. Anhang

Tabellen und grafische Darstellungen

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Zemente

	PZ 35 F		PZ 45 F HS		PZ 45 F weiß	
	M.-%	glühver- lustfrei M.-%	M.-%	glühver- lustfrei M.-%	M.-%	glühver- lustfrei M.-%
Glühverlust	2,06	--	1,30	--	3,28	--
HCl-Unlösliches	0,62	0,63	0,28	0,28	0,24	0,25
lösli. Kieselsäure (SiO_2)	21,31	21,76	19,01	19,26	20,94	21,46
Eisen (Fe_2O_3)	1,55	1,58	6,94	7,03	0,22	0,23
Aluminium (Al_2O_3)	5,29	5,40	3,27	3,31	4,84	4,96
Calcium (CaO)	64,75	66,11	63,95	64,79	67,25	68,92
Magnesium (MgO)	0,51	0,52	1,56	1,58	0,91	0,93
Kalium (K_2O)	0,82	0,84	0,95	0,96	0,72	0,74
Natrium (Na_2O)	0,24	0,25	0,11	0,11	0,10	0,10
Sulfat (SO_3)	2,85	2,91	2,63	2,66	2,36	2,42
Chlorid (Cl)	0,007	0,007	0,008	0,008	0,007	0,007

Tabelle 2: Klinkerzusammensetzung der Zemente

Berechnet nach Bogue aus der chemischen Zusammensetzung nach
Tabelle 1 [M.-%]

	PZ 35 F	PZ 45 F HS	PZ 45 F weiß
C_3S	56,9	73,2	76,9
C_2S	19,4	-	3,5
C_3A	11,6	-	12,8
C_4AF	4,8	15,8	0,7
C_2F	-	3,1	-

Tabelle 3: Wasseradsorption des Zementsteins [M.-%]

Reaktions- dauer [Wochen]	PZ 35 F		PZ 45 F HS		PZ 45 F weiß	
	W/Z 0,4	W/Z 0,5	W/Z 0,4	W/Z 0,5	W/Z 0,4	W/Z 0,5
1	3,7	0,6	10,0	1,2	2,5	1,0
2	21,8	4,2	41,3	19,5	16,9	22,0
4	54,1	9,3	45,9	25,0	27,0	25,3
8	54,7	9,4	47,9	25,8	27,4	25,9

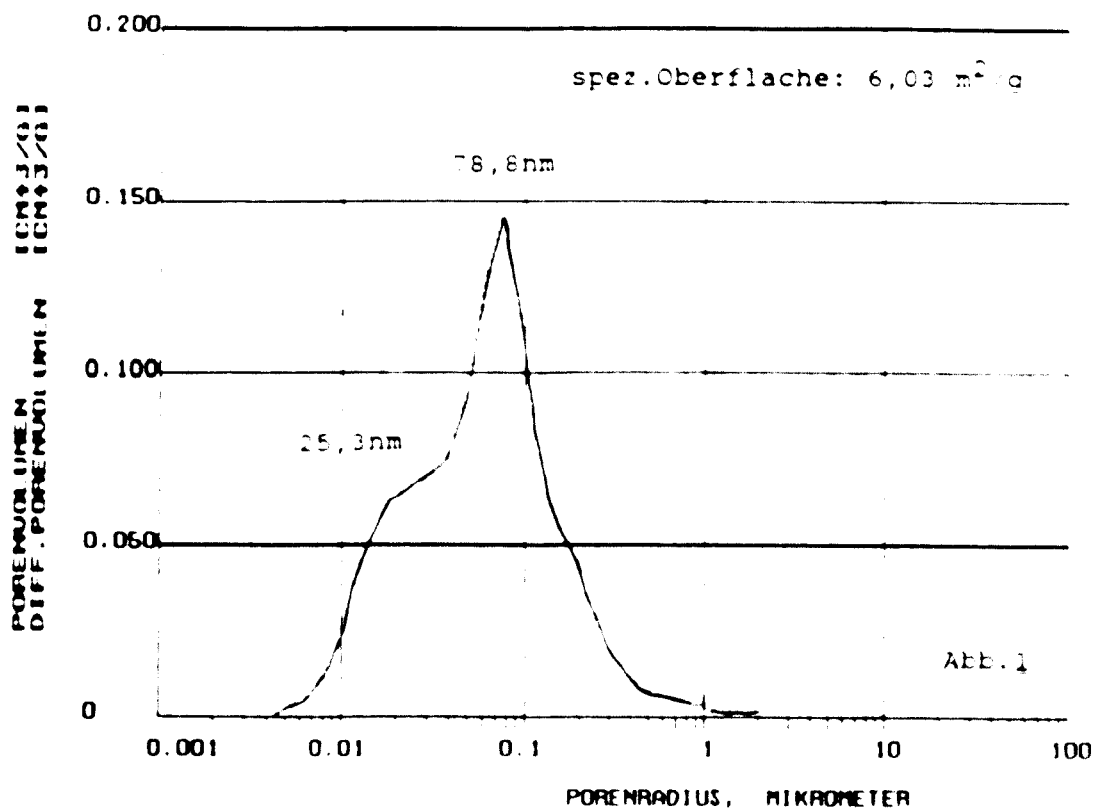


Abb. 1: Spez. Oberfläche und Porenradienverteilung PZ 35 F W/Z 0.4

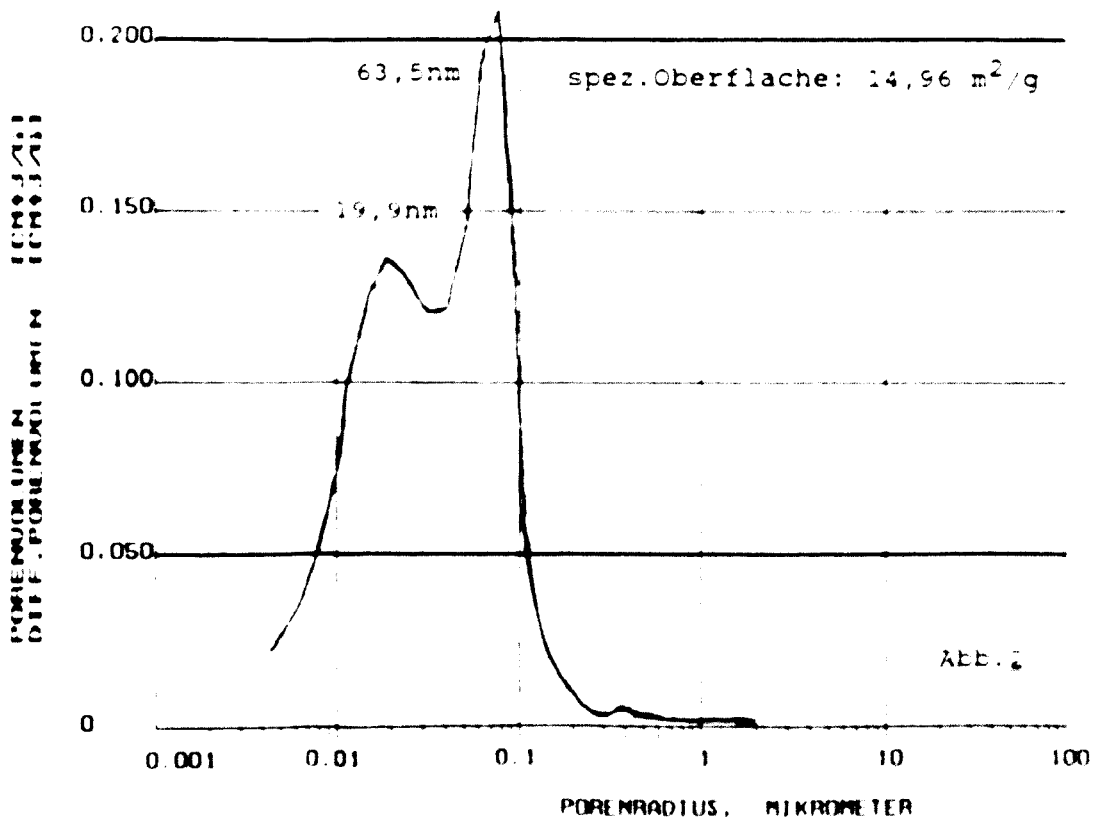


Abb. 2: Spez. Oberfläche und Porenradienverteilung PZ 35 F W/Z 0.5

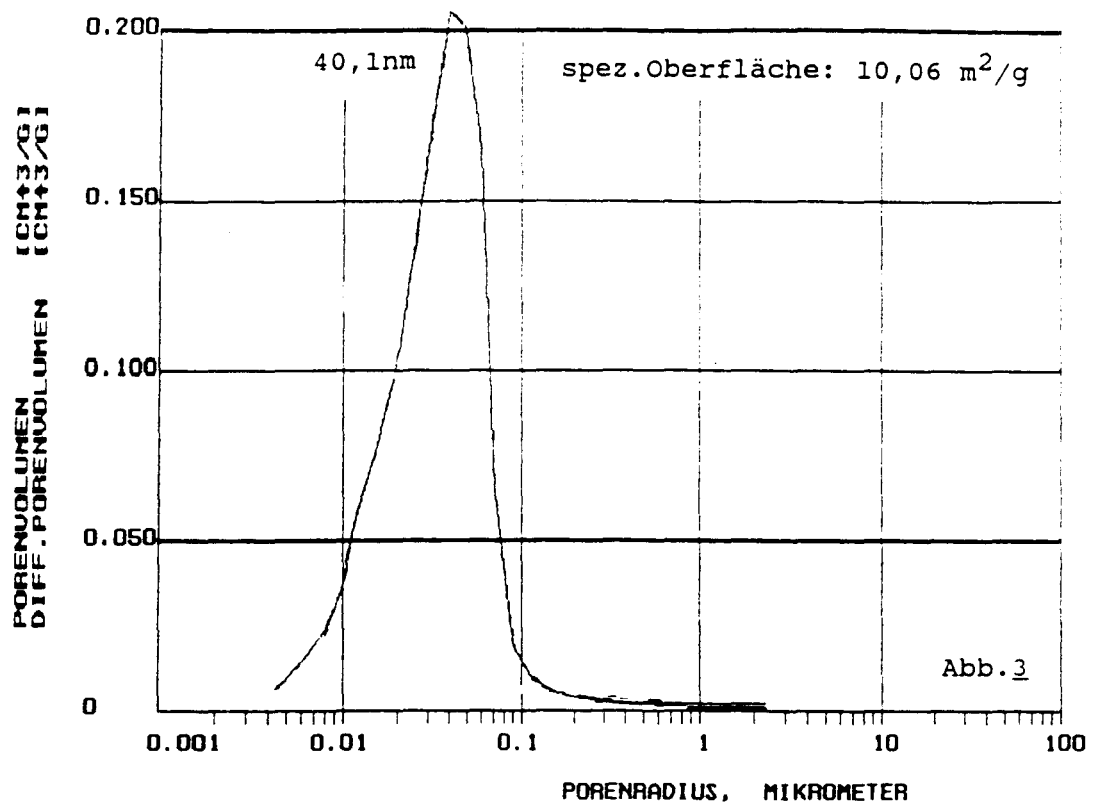


Abb. 3: Spez. Oberfläche und Porenradienverteilung PZ 45 F HS W/Z 0,4

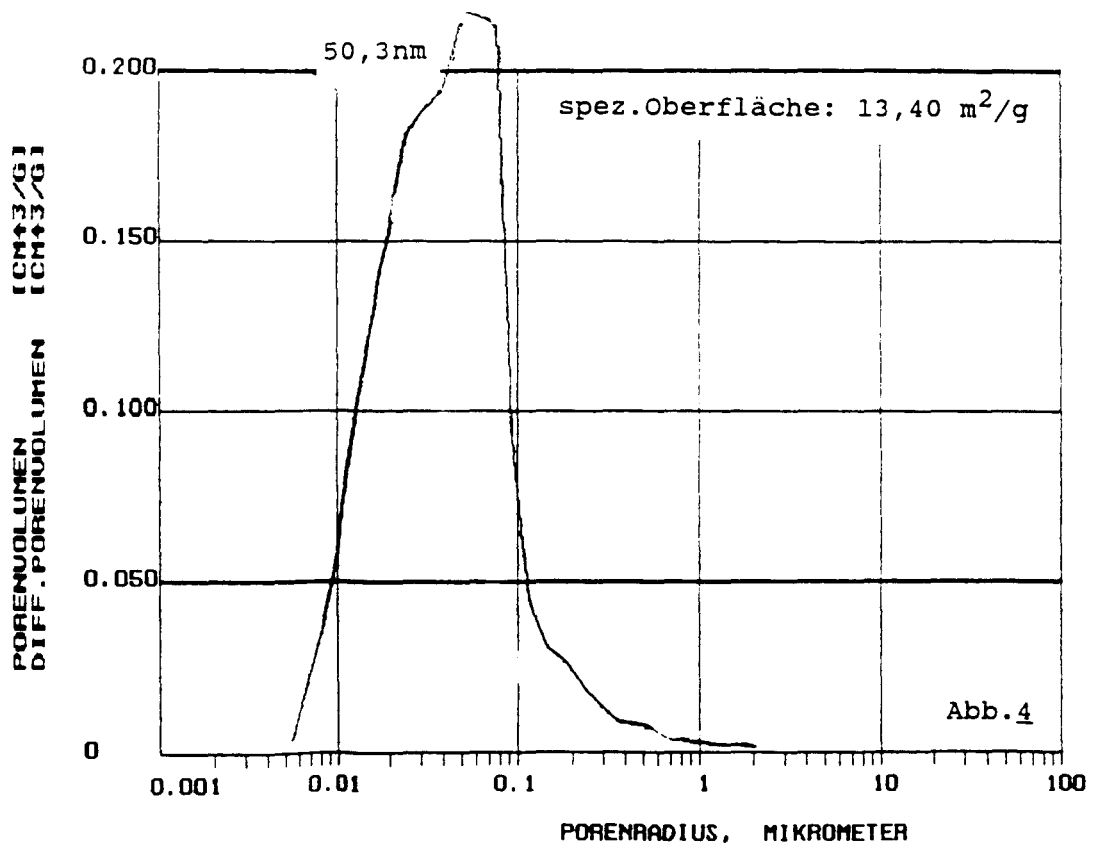


Abb. 4: Spez. Oberfläche und Porenradienverteilung PZ 45 F HS W/Z 0,5

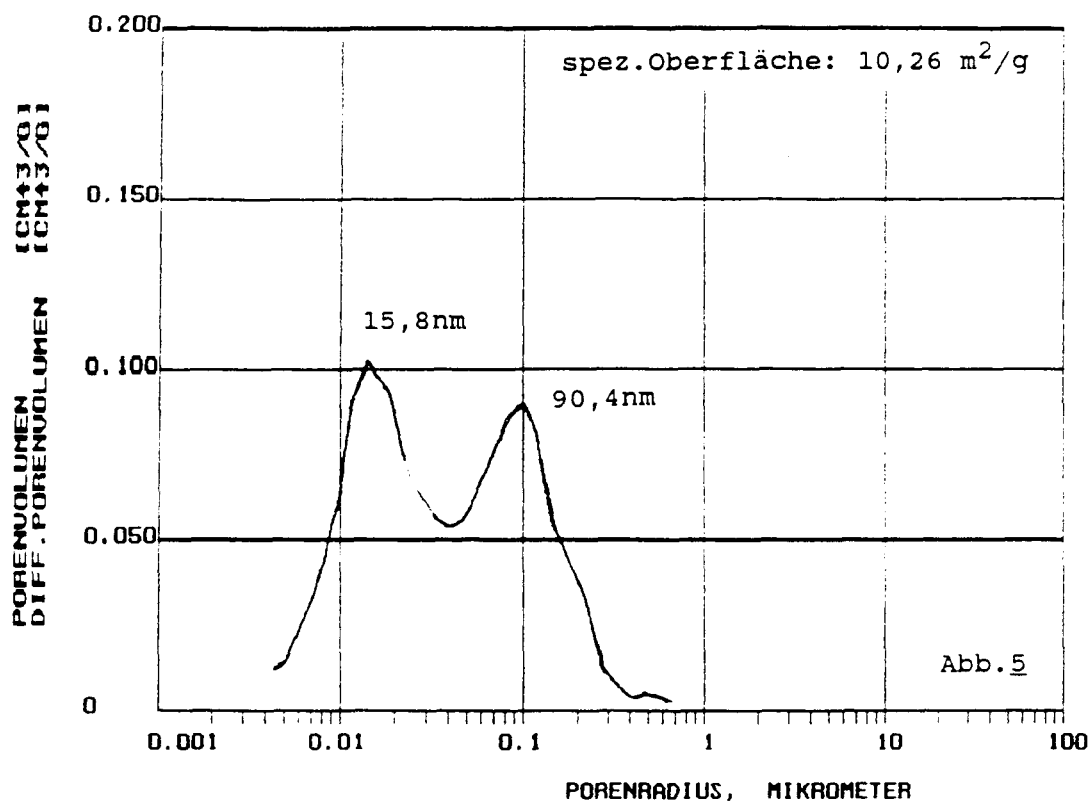


Abb. 5: Spez. Oberfläche und Porenradienverteilung PZ 45 F weiß W/Z 0,4

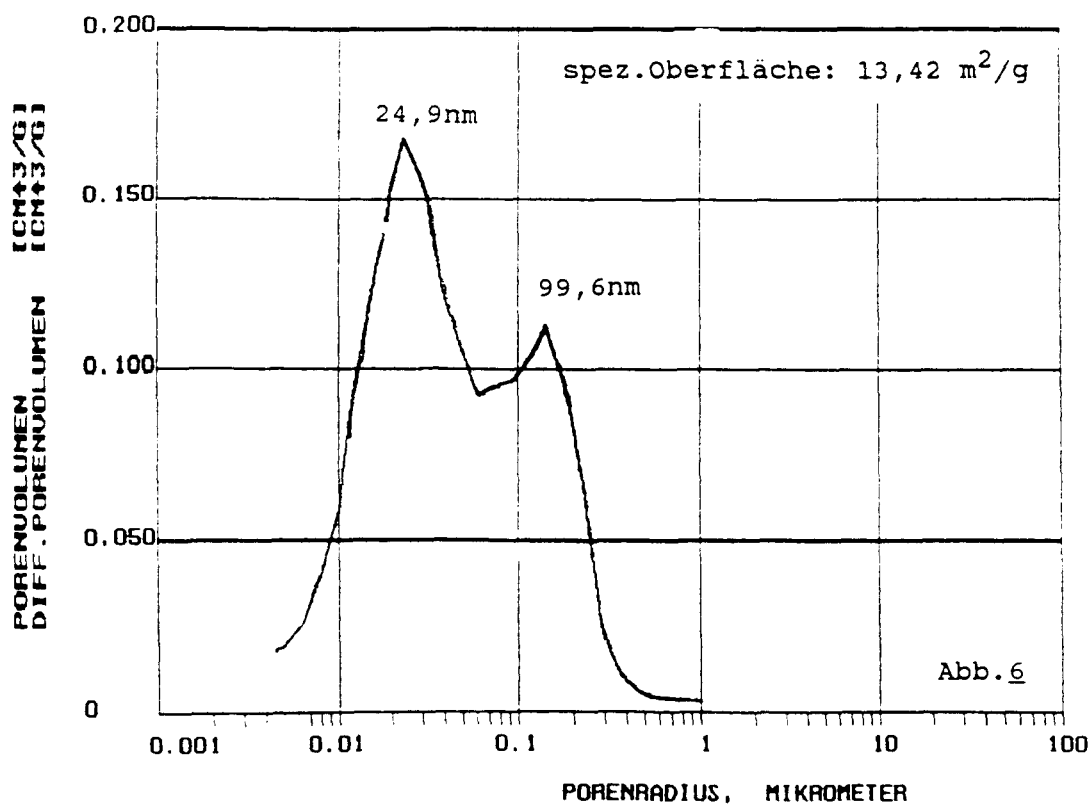


Abb. 6: Spez. Oberfläche und Porenradienverteilung PZ 45 F weiß W/Z 0,5

Tabelle 4: Chloridbindung an Zement und Zementhydrat [M.-%]

Reaktions- zeit [Tage]	PZ 35 F		PZ 45 F HS		PZ 45 F weiß	
		hydratisiert W/Z 0,4		hydratisiert W/Z 0,4		hydratisiert W/Z 0,4
1	0,086	0,140	0,054	0,141	0,238	0,233
2	0,211	0,159	0,065	0,158	0,324	0,252
3	0,248	0,171	0,116	0,163	0,340	0,266
4	0,268	0,179	0,145	0,169	0,351	0,278
7	0,307	0,198	0,167	0,180	0,370	0,284
30	0,351	0,282	0,296	0,197	0,389	0,323

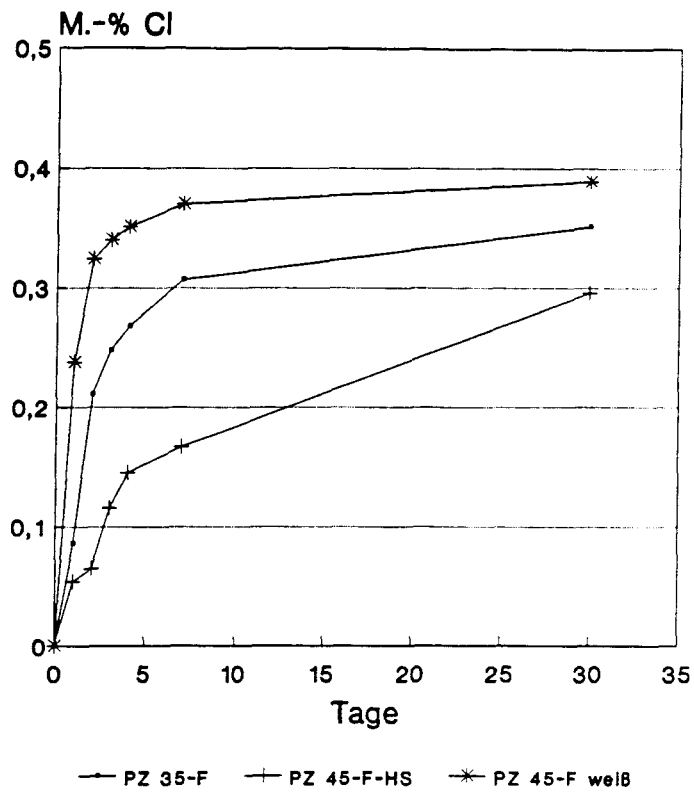


Abb. 7: Chloridbindung an Zement

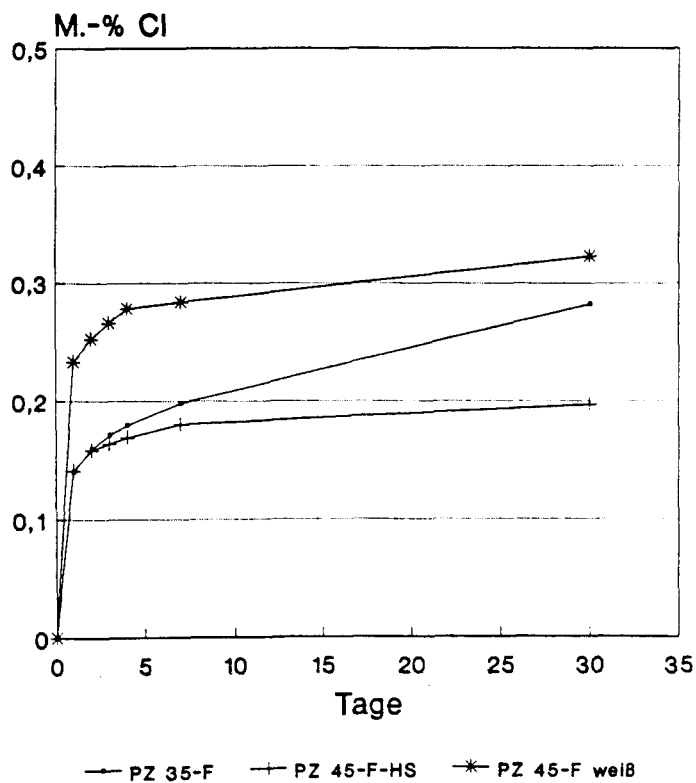


Abb. 8: Chloridbindung an Zementhydrat

Tabelle 5: Bedeutung der CO₂-Einwirkung
gebundene Chloridmenge [mg]

	Reaktionszeit [h]				
	1	2	4	24	48
offenes Gefäß	449	462	453	452	429
geschlossenes Gefäß	456	462	464	468	470

Tabelle 6: Bedeutung der Chloridkonzentration
gebundene Chloridmenge [M.-%]

Salz	zugesezte Chloridmenge [mg]	
	250	500
NaCl	0,44	0,48
KCl	0,36	0,40
CaCl ₂	0,44	0,41
MgCl ₂	0,48	0,40

Tabelle 7: Bedeutung der Reaktionszeit
gebundene Chloridmenge [M.-%]

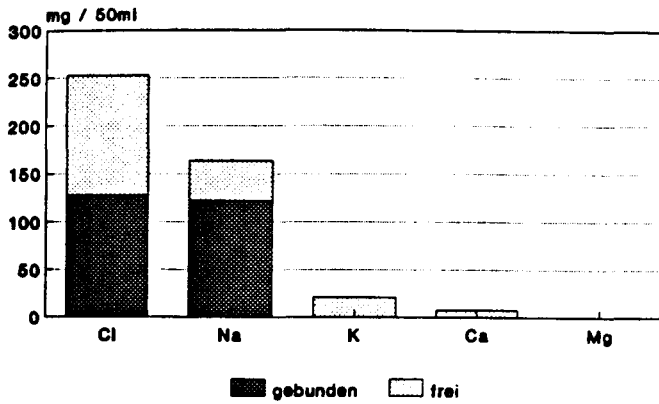
Salz	Reaktionszeit		
	24 h	48 h	7 Tage
NaCl	0,312	0,325	0,333
KCl	0,259	0,324	0,382
CaCl ₂	0,312	0,327	0,400
MgCl ₂	0,345	0,361	0,384

Tabelle 8: Einfluß der Kationen auf die Chloridbindung
 40 g Zementstein, 50 ml Salzlösung mit 250 mg Cl^- , 24 Stunden

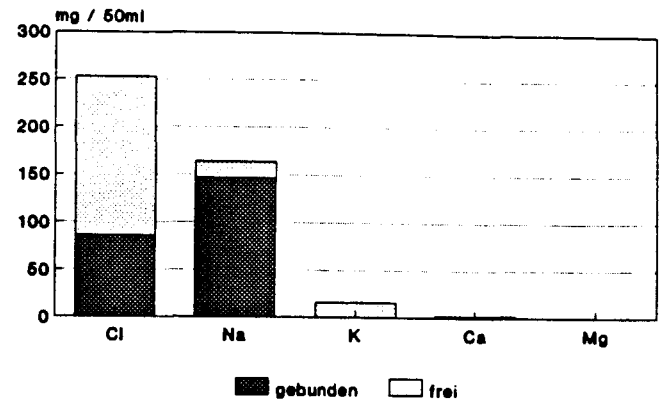
Zement - Wasser/Zement-Wert			Kation			
			Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}
PZ 35 F	W/Z 0,4	mg Cl^- geb.	125,1	103,9	124,8	138,1
		M.-% Cl^- geb.	0,31	0,23	0,31	0,35
	W/Z 0,5	mg Cl^- geb.	88,3	69,9	87,1	96,6
		M.-% Cl^- geb.	0,22	0,17	0,22	0,24
PZ 45 F HS	W/Z 0,4	mg Cl^- geb.	120,0	92,7	124,1	131,4
		M.-% Cl^- geb.	0,30	0,23	0,31	0,33
	W/Z 0,5	mg Cl^- geb.	91,2	63,9	95,6	92,0
		M.-% Cl^- geb.	0,23	0,16	0,24	0,24
PZ 45 F weiß	W/Z 0,4	mg Cl^- geb.	127,1	118,6	147,1	153,3
		M.-% Cl^- geb.	0,32	0,29	0,37	0,38
	W/Z 0,5	mg Cl^- geb.	128,9	118,2	147,5	149,2
		M.-% Cl^- geb.	0,32	0,29	0,37	0,37

Tabelle 9: Kationen in Lösung bei unterschiedlichen Zementsteinen
zuge setzte Chloridmenge 250 mg Cl⁻, Wasser als Vergleich

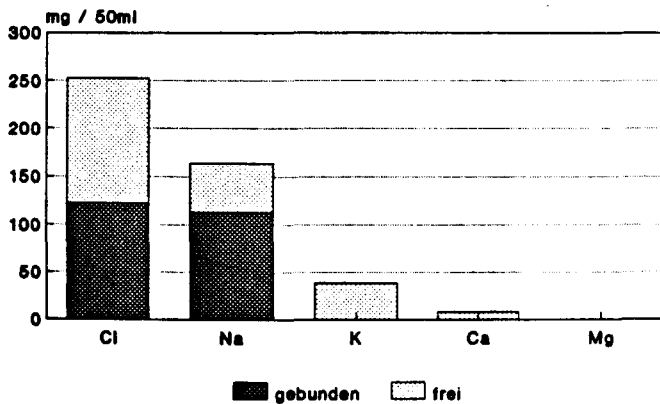
Salz	Kation	Zement/Wasser-Zement-Wert					
		PZ 35 0,4	F 0,5	PZ 45 0,4	F HS 0,5	PZ 45 0,4	F weiß 0,5
NaCl	Na	41,5	17,1	50,3	14,2	18,6	16,4
	K	20,8	16,1	38,8	20,2	14,2	10,1
	Ca	8,0	2,4	8,5	3,2	4,2	4,0
	Mg	0,001	0,008	0,002	0,003	0,002	0,006
H ₂ O	Na	5,5	5,0	2,5	1,8	5,6	6,2
KCl	Na	8,6	5,5	2,2	2,4	6,9	7,1
	K	71,8	46,6	72,5	50,2	50,2	51,7
	Ca	8,3	2,5	8,1	3,9	4,2	3,7
	Mg	0,002	0,005	0,005	0,007	0,016	0,008
H ₂ O	K	17,5	16,2	29,3	21,4	14,6	10,1
CaCl ₂	Na	8,7	5,4	3,6	1,6	6,1	6,4
	K	36,5	18,4	42,0	19,3	16,2	14,3
	Ca	9,9	6,3	10,0	7,6	10,4	10,0
	Mg	0,002	0,006	0,002	0,007	0,014	0,024
H ₂ O	Ca	7,7	2,3	8,6	3,0	4,4	4,3
MgCl ₂	Na	7,4	5,1	2,5	1,8	6,9	6,9
	K	21,3	15,9	29,3	21,9	14,2	12,4
	Ca	9,5	6,5	8,6	6,9	10,0	10,5
	Mg	0,003	0,003	0,001	0,005	0,014	0,001
H ₂ O	Mg	0,003	0,003	0,001	0,007	0,007	0,004



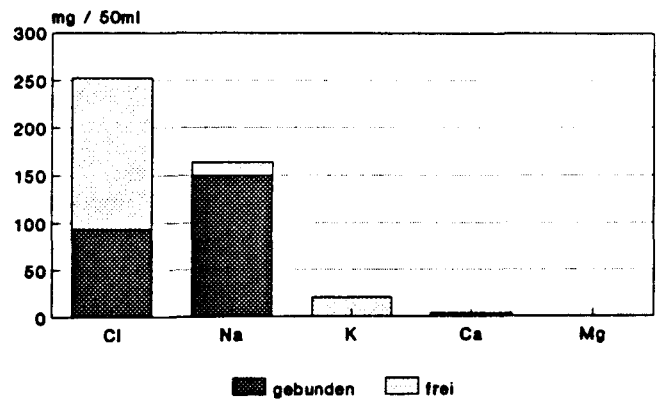
PZ 35 F W/Z 0,4



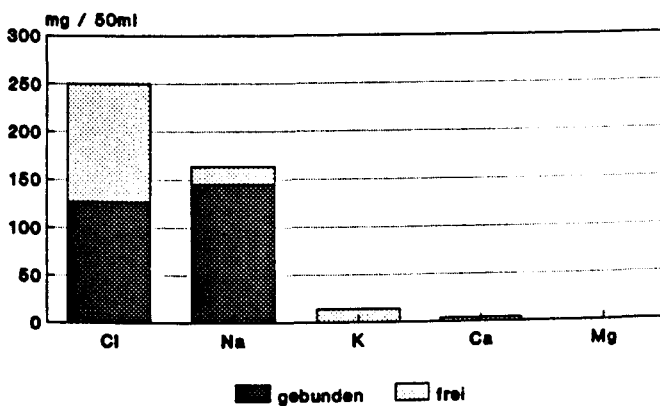
PZ 35 F W/Z 0,5



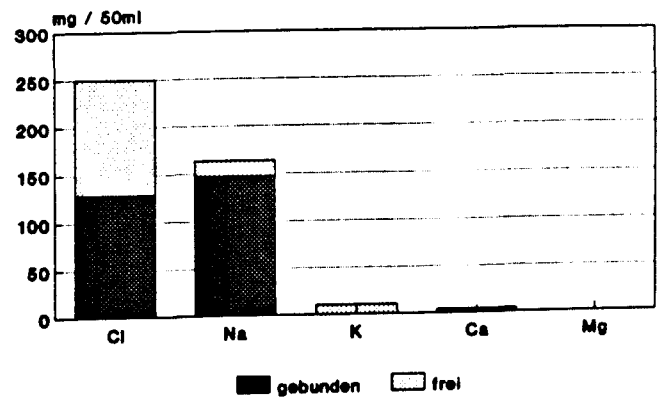
PZ 45 F HS W/Z 0,4



PZ 45 F HS W/Z 0,5

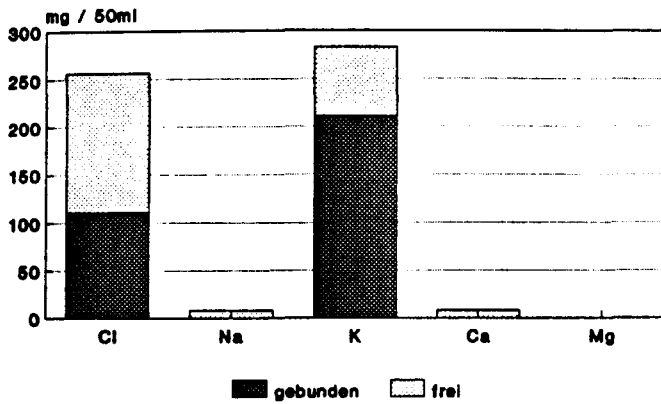


PZ 45 F weiß W/Z 0,4

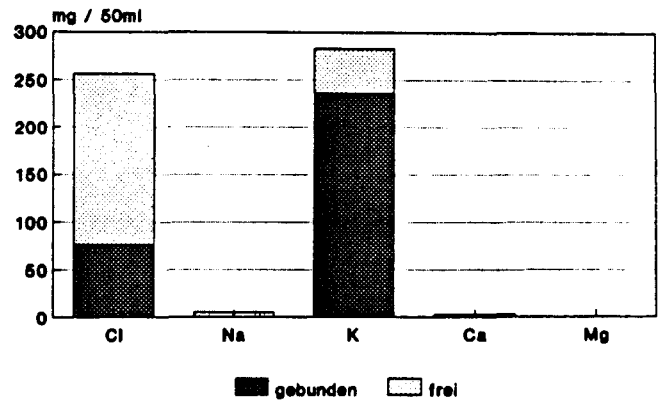


PZ 45 F weiß W/Z 0,5

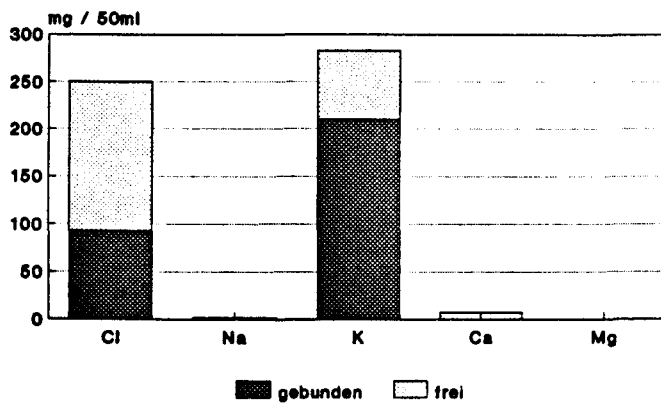
Abb. 9: Einfluß des Natriumchlorids
Gebundene und freie Menge an Chlorid und Kationen bei verschiedenen Zementsteinen



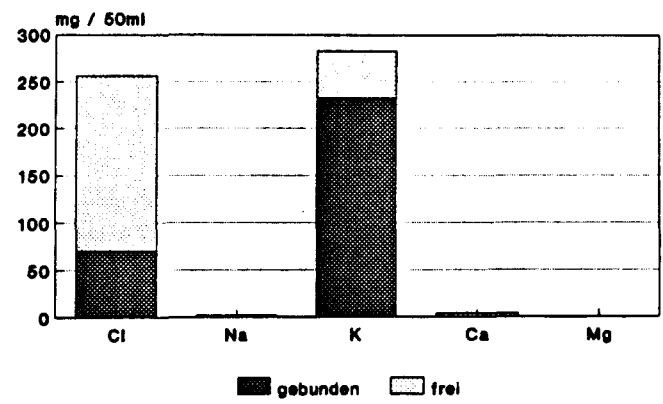
PZ 35 F W/Z 0,4



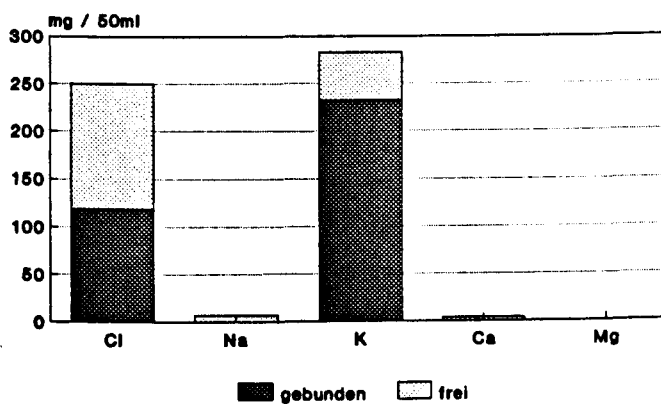
PZ 35 F W/Z 0,5



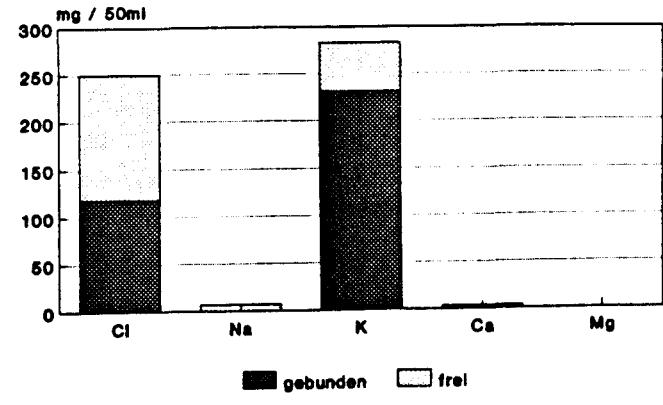
PZ 45 F HS W/Z 0,4



PZ 45 F HS W/Z 0,5

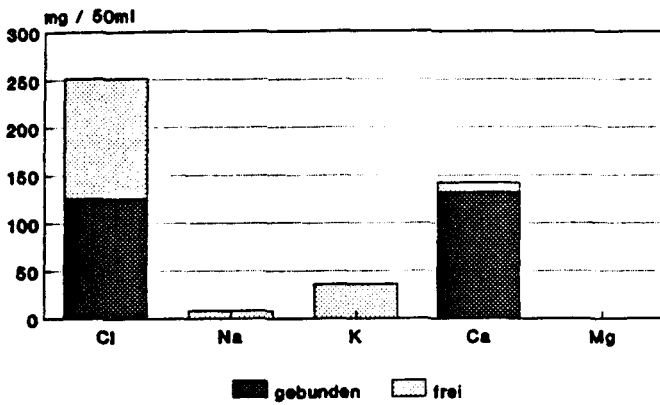


PZ 45 F weiß W/Z 0,4

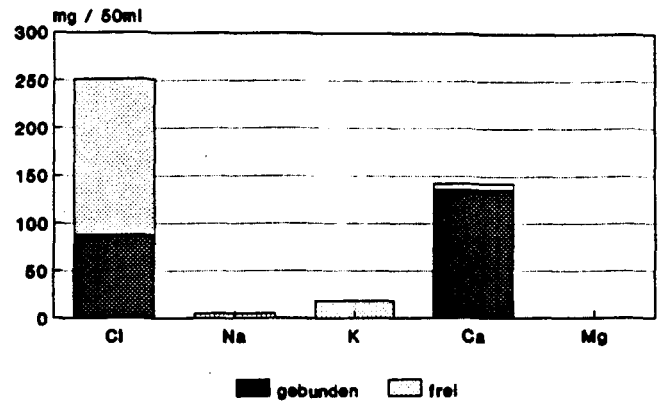


PZ 45 F weiß W/Z 0,5

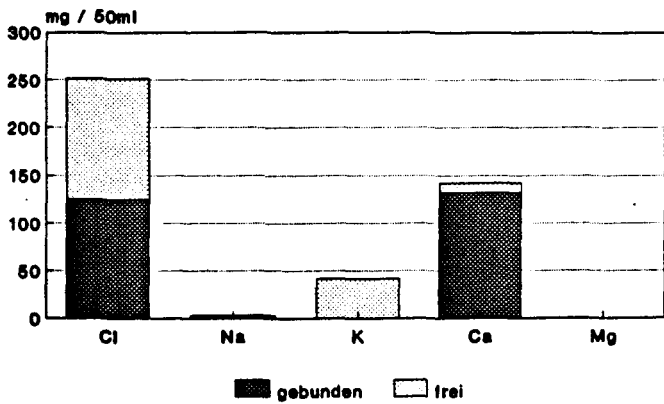
Abb. 10: Einfluß des Kaliumchlorids
Gebundene und freie Menge an Chlorid und Kationen bei verschiedenen Zementsteinen



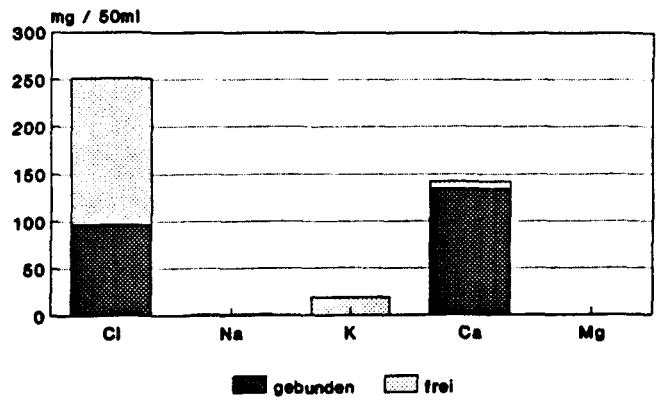
PZ 35 F W/Z 0,4



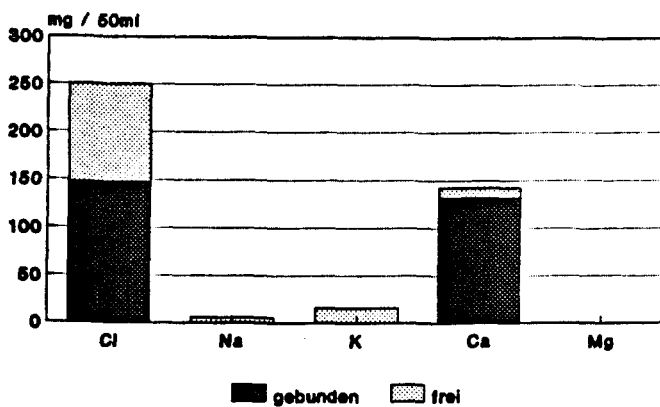
PZ 35 F W/Z 0,5



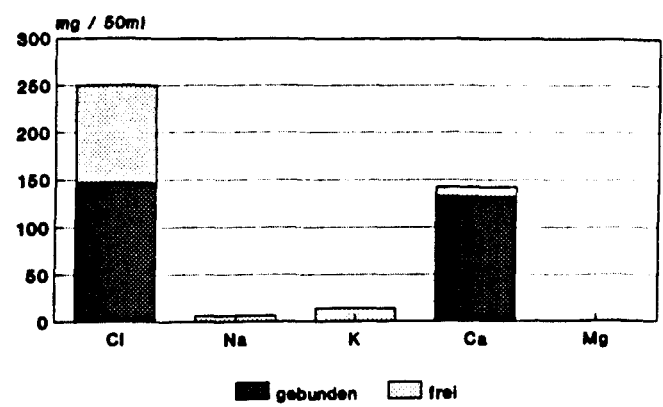
PZ 45 F HS W/Z 0,4



PZ 45 F HS W/Z 0,5

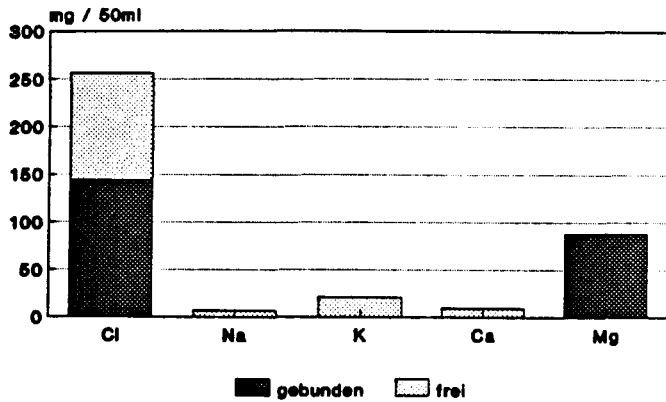


PZ 45 F weiß W/Z 0,4

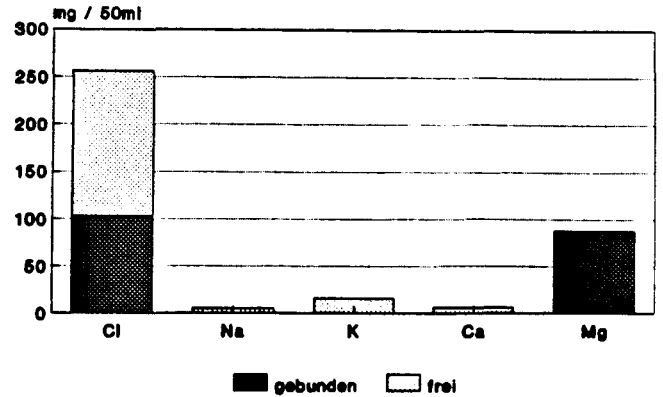


PZ 45 F weiß W/Z 0,5

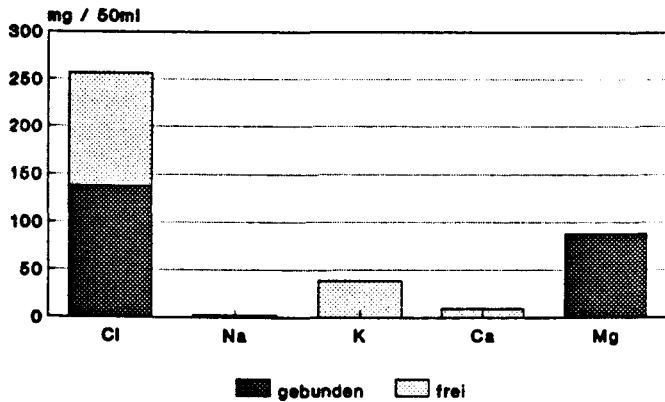
Abb. 11: Einfluß des Calciumchlorids
Gebundene und freie Menge an Chlorid und Kationen bei verschiedenen Zementsteinen



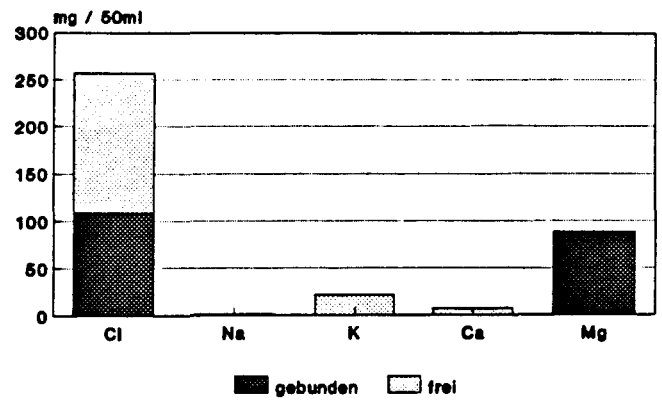
PZ 35 F W/Z 0,4



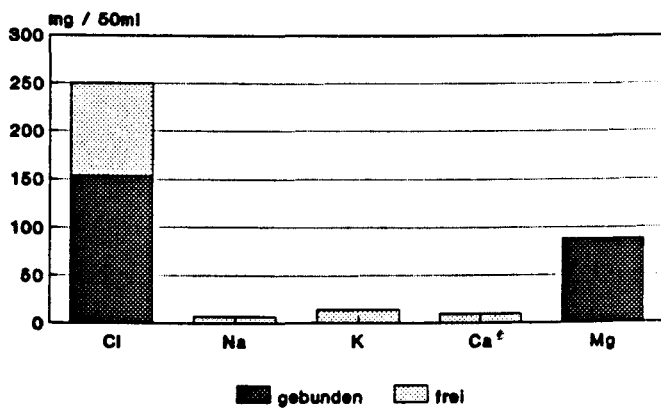
PZ 35 F W/Z 0,5



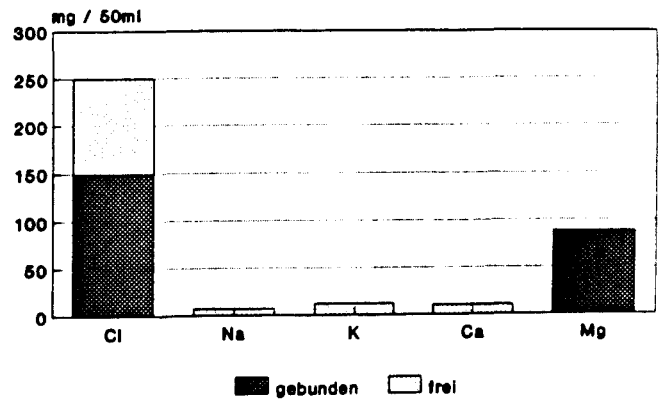
PZ 45 F HS W/Z 0,4



PZ 45 F HS W/Z 0,5

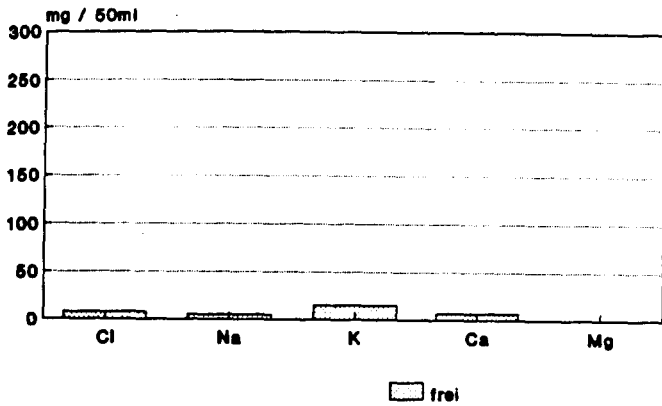


PZ 45 F weiß W/Z 0,4

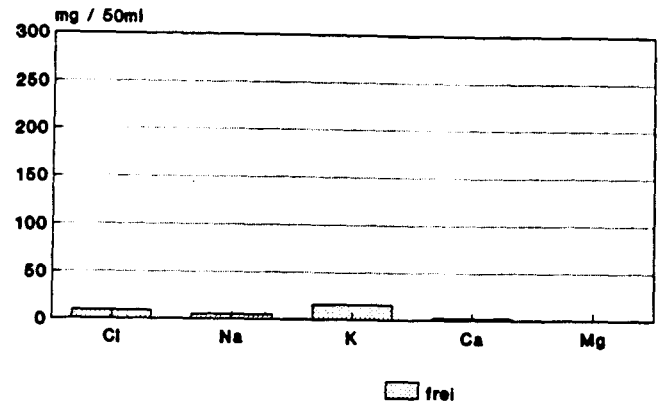


PZ 45 F weiß W/Z 0,5

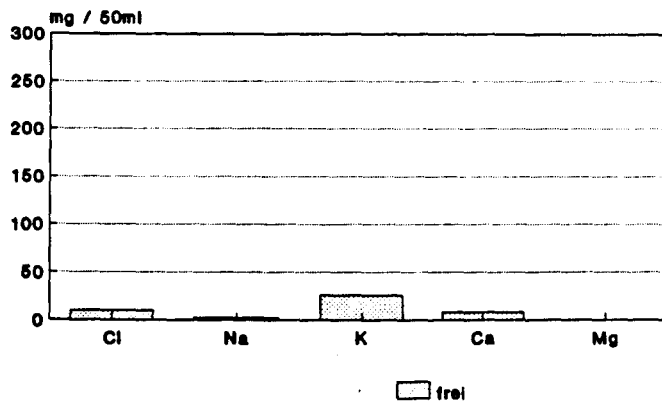
Abb. 12: Einfluß des Magnesiumchlorids
Gebundene und freie Menge an Chlorid und Kationen bei verschiedenen Zementsteinen



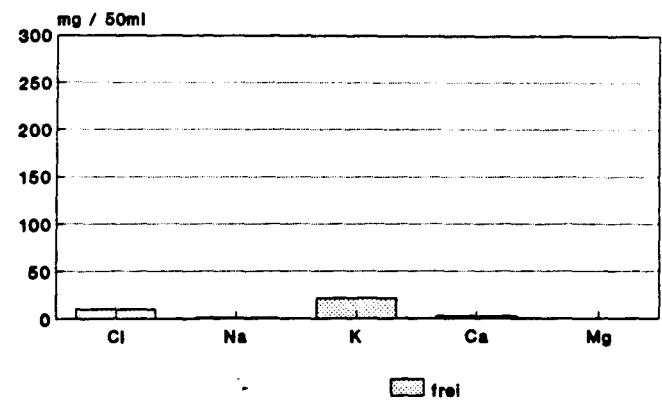
PZ 35 F W/Z 0,4



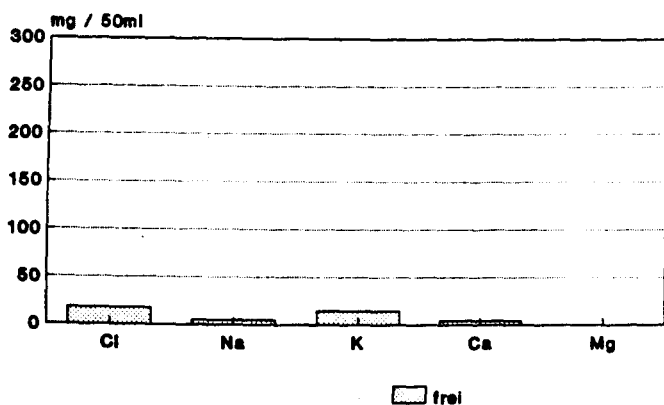
PZ 35 F W/Z 0,5



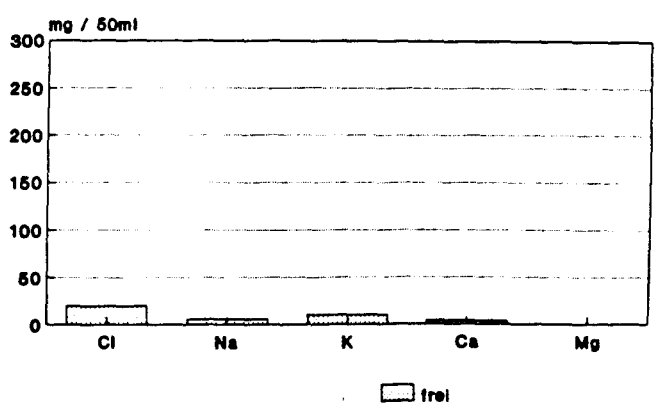
PZ 45 F HS W/Z 0,4



PZ 45 F HS W/Z 0,5



PZ 45 F weiß W/Z 0,4



PZ 45 F weiß W/Z 0,5

Abb. 13: Vergleichsuntersuchung
Wasserlösliche Chloride und Kationen bei den verschiedenen Ze-
mentsteinen

Tabelle 10: Gegenseitige Beeinflussung der Kationen bei der Chloridbindung an Zementstein PZ 35 F W/Z 0,4

Salz	zugesezte/freie Menge [mg]				
	Cl	Na	K	Ca	Mg
NaCl/KCl	250/142,5	81,1/11,3	137,9/10,0	0/10,1	0/0,01
CaCl ₂ /MgCl ₂	250/ 89,0	0/10,0	0/ 6,6	70,7/14,3	42,8/0,08
NaCl/CaCl ₂	250/140,3	54,0/12,3	0/ 6,1	94,2/13,7	0/0,01
NaCl/MgCl ₂	250/134,3	54,0/16,0	0/ 6,7	0/ 9,8	57,1/0,09
KCl/CaCl ₂	250/124,3	0/10,1	91,9/11,4	94,2/12,6	0/0,01
KCl/MgCl ₂	250/138,8	0/ 9,7	91,9/10,3	0/ 9,6	57,1/0,08
NaCl/KCl/CaCl ₂	250/140,5	40,5/14,3	68,9/12,7	70,7/13,1	0/0,01
NaCl/KCl/MgCl ₂	250/142,6	40,5/14,0	68,9/12,1	0/ 9,8	42,8/0,07
KCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	250/137,0	0/ 8,7	55,1/10,8	56,5/14,8	34,3/0,09
NaCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	250/147,8	32,4/12,7	0/ 8,8	56,5/14,1	34,3/0,08
NaCl/KCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	250/132,3	27,0/16,4	46,0/ 8,8	47,1/14,3	28,6/0,06

Tabelle 11: Einfluß von Kationengemischen auf die Chloridbindung
PZ 35 F W/Z 0,4

Salz	gebundene Chloridmenge [M.-%]
NaCl/KCl	0,268
CaCl ₂ /MgCl ₂	0,402
NaCl/CaCl ₂	0,274
NaCl/MgCl ₂	0,289
KCl/CaCl ₂	0,314
KCl/MgCl ₂	0,278
NaCl/KCl/CaCl ₂	0,274
NaCl/KCl/MgCl ₂	0,268
KCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	0,283
NaCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	0,256
NaCl/KCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	0,294

Tabelle 12: Ionenradien und Chloridbindung

	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
Krist. Radius Me^+ [pm]	86	112	144	184
Hydr. Radius Me^+ [pm]	340	276	232	228
gebundenes Chlorid [mmol]	4,442	3,529	2,931	2,809
gebundenes Alkalimetall Me^+ [mmol]	5,005	5,246	5,215	5,500

Tabelle 13: Bindung von Schwermetallen [mg] PZ 35 F W/Z 0,4

zugelegtes Kation 25 mg	gebundene Kationen [mg]			
	Cd	Hg	Pb	As
Cd	8,7	--	--	--
Hg	--	12,8	--	--
Pb	--	--	20,3	--
As	--	--	--	3,6
Cd/Hg	7,3	6,6	--	--
Cd/Pb	9,0	--	12,6	--
Cd/As	5,6	--	--	4,8
Hg/Pb	--	8,6	12,0	--
Hg/As	--	14,1	--	6,6
As/Pb	--	--	8,6	5,7
Cd/Hg/Pb/As	7,0	4,0	19,7	1,7

